

丸 忘 美 妙 だ し

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71480

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 M 15/66  
13/00  
D 06 P 5/00

識別記号

庁内整理番号  
7107—4L  
7107—4L  
Z 7433—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 変色性の改善された抗菌性繊維製品

⑮ 特 願 昭57—165470  
⑯ 出 願 昭57(1982)9月22日  
⑰ 発 明 者 安田一男  
大津市堅田2丁目1番C—101  
⑱ 発 明 者 船橋恭

長岡京市勝竜寺7番13号  
⑲ 発 明 者 千代田昭恵  
豊中市永楽荘1丁目9番A—40  
5  
⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜2丁目2番8  
号

# 明 細 書

## 1 発明の名称

変色性の改善された抗菌性繊維製品

## 2 特許請求の範囲

1 第4級アンモニウム塩基を有するオルガノシリコンで処理された繊維製品であつて、該オルガノシリコン中の第4級アンモニウムカチオンがアニオン界面活性剤による処理によつて少くとも部分的に封鎖されてなることを特徴とする変色性の改善された抗菌性繊維製品。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は抗菌性繊維製品に関するものであり、更に詳しくはことに蛍光染色品の白度低下や黄変等の変色を改善すると共に、耐久性の改良された抗菌性繊維製品を提供するにある。

大気中には各種のカビ、細菌等の微生物が生息し、繊維製品や人体に対しても有害作用を与えている。たとえば衣料品、寝装品はもちろんのことインテリア製品、エクテリヤ製品等に至る広範囲

の繊維製品にも人間の汗や飲食品等が付着し、これらの中の成分が栄養源となつてカビや細菌が培養される。これらの微生物や微生物から排出される排出物によつて変色したり、繊維自身が脆化したり、また悪臭発生の原因を生じる等衛生的な問題も大きい。特に靴下、肌着、カジュアルウェア類や寝装用のシーツ、カバー類等においては繊維に付着した細菌類の生長、繁殖ならびにその拡散が人体の健康にとつても有害であることはもちろんである。

従来、このような問題を解決するために有機錫化合物、有機水銀化合物、ハロゲン化フェノール系化合物で処理する方法、第4級アンモニウム塩基含有カチオン界面活性剤で処理する方法、第4級アンモニウム塩基を有するビニル系ポリマーで処理する方法等が知られている。しかしながら、これら公知の方法によるときは人体に対する毒性の問題、処理廃液の公害問題、耐久性の欠如、処理による変色の問題等を有することから満足すべき方法は知られていないのが実情である。特に靴

性等の問題が少ないことから第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが注目されている(たとえば特公昭58-48488号公報)。しかしながら、これら加工剤も耐久性、風合に難点があるばかりでなく、特に蛍光増白品に処理したとき蛍光増白剤の多くがアニオン性基含有染料であることから蛍光を失つたり、黄変を生じる等の欠点を有している。

本発明者等はかかる欠点を解決し、すぐれた抗菌性を保持すると共に、抗菌性の耐久性を改良し、白物の白度低下や黄変を防止した繊維製品を得るべく鋭意研究の結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は第4級アンモニウム塩基を有するオルガノシリコンで処理された繊維製品であつて、該オルガノシリコン中の第4級アンモニウムカチオンがアニオン界面活性剤による処理によつて少なくとも部分的に封鎖されてなることを特徴とする。

本発明による繊維製品は第4級アンモニウム塩基を有するオルガノシリコンのすぐれた抗菌性

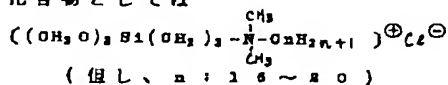
を保持すると共に、効果の洗濯耐久性が改善されること、処理による白度低下や黄変が防止できること等の利点に加えて吸水性も改良できる等多くの特長を有している。また処理品の風合がすぐれることも大きな特徴である。

本発明において用いられる第4級アンモニウム塩基を有するオルガノシリコンとしては、第3級窒素含有基、たとえばジアルキル置換アミノアルキル基を有するシロキサン単位をもつジオルガノポリシロキサンを4級化した構造のオルガノシリコン、一般式

$(R)_3Si-R^1-N^+(R'')_3(R''')_{3-n} \times \ominus$  (但し、R:アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、1個はヒドロキシル基であつてもよい。R':置換基を有してもよい炭素原子数が20以下の1価の炭化水素基または酸素原子、窒素原子を含有する炭素原子数が20以下の2価の炭化水素基であつてもよい。R'':低級アルキル基、R''':炭素原子数が1~20のアルキル基、アルケニル基、環状脂肪族炭化水素基、芳香族基、アルアルキル基またはア

ルカリル基である。

n:1~3の正の整数、x:アニオン(たとえば塩素原子、臭素原子等である。)で示されるオルガノシリコンが例示される。更に後者の好ましい化合物としては



が例示される。該化合物は繊維上に皮膜を形成したり、特に後者の化合物では繊維中に存在する活性水素と反応して第4級アンモニウムカチオンが導入され、各種カビや細菌に対してすぐれた制菌、殺菌効果を有している。一例を挙げればクロカビ、アオカビ、コウジカビ、ケトミウム、クモノスカビのようなカビ類、大腸菌、黄色ブドウ球菌、コリネバクテリウム属、グラム陰性棒状菌、パセリス属、桿菌属、球菌属等の多くの細菌に対して制菌、殺菌効果を示す。

本発明の対象となる繊維材料は特に限定されるものではなく綿、麻、羊毛、絹のような天然繊維、ビスコースレーヨン、絹安レーヨンのような再生

繊維、アセタートのような半合成繊維、蛋白・アクリロニトリルのようなプロミックス繊維、ポリアミド、アクリル、ポリエステル、ポリオレフィンのような合成繊維の単独または混用繊維、複合繊維これら繊維からなる糸条、編織物、不織布、敷物、縫製品等が例示される。また、繊維と他の素材との複合製品であつてもよい。

上記オルガノシリコンで処理された繊維製品はすぐれた抗菌性を有し、一般の家庭洗濯やドライクリーニングに対しても良好な耐久性を保持するが、病院等の過酷な殺菌処理たとえば有効塩素50ppmで70℃10分間処理とか、オートクレープでの高温処理に対してはなお効果の耐久性が不充分である。更に処理対象が白物、特にセルロース系繊維の蛍光染色品の場合、該化合物による処理により白度が低下したり、経時変化による黄変促進の問題があり、製品の品位、商品価値を著しく損なう。この理由については定かでないが加工剤と蛍光染料との相容性が悪いと考えられる。更に上記オルガノシリコン処理するときには

疎水性となることからタオルやシーツ、肌着類等の加工には不向きとなる。本発明においてはこれらの欠点が一度に解決されたものである。

上記オルガノシリコンの付与量は固形分で繊維重量に対し通常0.1～5重量%であり、好ましくは0.5～1重量%である。処理方法としては液中処理、パッド・乾燥処理、スプレー・乾燥処理、パッド・スチーム処理等任意でよく所望により更に熱処理される。しかし、液中吸尽処理が特に好都合である。処理条件は通常浴比1:5～100で、常温～80℃、好ましくは40～70℃で30分以上吸尽処理し、80℃以上の熱風乾燥により仕上げられる。

本発明においては上記オルガノシリコン処理された繊維製品をアニオン界面活性剤で処理することが必須である。使用するアニオン界面活性剤としては、たとえば高級脂肪酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル

ナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルフィンスルホン酸塩、イゲボンT、エアロゾールOT、高級アルコールリン酸エステル塩等が例示され、単独または2種以上の併用であつてもよい。

アニオン界面活性剤の使用量はオルガノシリコンのもつカチオン基の少くとも1部、好ましくは50%以上、更に好ましくは全てを封鎖する量である。なお、カチオン基の封鎖量以上たとえは1.5倍量以上使用することによつて吸水性、吸汗性等の効果を一層改良することもできる。

本発明においては処理剤の付与度も重要であり、同浴で用いてもすぐれた効果を得ることは不可能である。

アニオン界面活性剤による処理方法も浸漬法、パッド法等任意でよい。しかしながら、オルガノシリコン処理を液中処理（浸漬）法で施すときはオルガノシリコンが繊維に吸着された後、残液にアニオン界面活性剤および所望により塩類、その他助剤を添加して数分間～数十分間処理するのが好ましい。したがつて、処理操作も簡単であ

り、また特別な装置が不要であることも大きな利点である。

一方、パッド法または連続法においてはオルガノシリコン液によりパッド・ドライ後、再びアニオン界面活性剤処理液によりパッド・ドライするのが望ましい。しかし、本発明はこれらの処理法に限定されるものではなく、たとえば前工程を浸漬法、後工程をパッド法で行つてもよく、またこの逆であつてもよい。

以下、実施例により本発明を説明する。

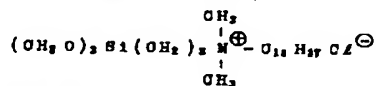
#### 実施例 1

精練、漂白、蛍光染色した綿フライスニットをウインス染色機を使用し、浴比1:20の水の中で回転しながら下記式で示される第4級アンモニウム塩基含有オルガノシリコン1.2%owfを10分間で分割添加して、その後15分間で80℃に昇温し、その温度で15分間処理後、石けん1.5%owfを添加し引続き15分間処理して遠心脱水後、ショートループドライヤーにより120℃で乾燥して抗菌加工を行つた。なお比較品として

石けんを添加しない試料も作成した。これら処理布の白度及び耐光性、耐久性を比較した。白度は日本電色製の比色計でL、a、bを測定し評価した。耐光性はフェードオメーターで1、3、5時間照射を行い、変退色を比較した。耐久性は家庭洗濯50回と50ppmの次亜塩素酸ソーダ水溶液による70℃×10分処理した試料をJIS-Z-8911-1976のカビ抵抗性試験法で抗菌性をテストして評価した。その結果を第1表に示す。石けんを添加しない抗菌加工布は未加工布（蛍光染色上り）に比較してb値が高く白度が悪い。フェードオメーター照射試験においても短時間で変退色しやすい。抗菌テスト結果でも家庭洗濯50回では、抗菌性は良いが、50ppm次亜塩素酸ソーダ溶液による70℃×10分処理では明らかに抗菌性が低下している。これに対し石けんを添加した抗菌加工布は未加工布に比較して白度の低下もなく耐光性も差が見られない。また次亜塩素酸ソーダ処理後でさえすぐれた抗菌性の耐久性が認められる。

第1表 石けん添加抗菌加工布の特性効果

特性 試料	白 度			耐光性(級)			抗 菌 性		
	L	a	b	1hr	3hr	5hr	未処理	洗濯 50回	塩素処理
未加工(無光上り)	92.5	3.7	-6.4	4-5	4	3-4	x	x	x
石けん添加なし	92.2	2.9	-5.9	3	3	3	○	○	x~Δ
石けん添加あり	92.9	3.0	-6.3	4-5	4	3-4	○	○	○



## 実施例 2

精練、ブレット、染色したポリエステルジャージーを1%owfの実施例1で使用した第4級アンモニウム塩基含有オルガノシリコン水溶液中に浸漬し、60℃に昇温し20分処理した後、硫酸化脂肪酸エステルを1%owf添加し10分処理後、脱水、乾燥し実施例1と同じように抗菌性の耐久性を硫酸化脂肪酸添加なし、ありで比較すると、後者は次亜塩素酸ソーダ処理でも抗菌性が低下しないことが確認できた。

## 実施例 3

精練、漂白、シルケット、螢光染色した綿織物

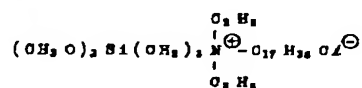
ング性もアニオン界面活性剤使用量の増加と共に良くなる。

更に、これら処理布の抗菌性テストをバイオアッセ法によつて行つた。バイオアッセ法とは一定数のグラム陰性菌を含む細菌液を布に浸みこませて、体温と同じ温度で一定時間放置し、その後の細菌数を測定して、細菌の増減を比率で示すもので無処理の布では増加の傾向が見られるが、抗菌加工布では減少する。本発明による抗菌加工布はジアルキルスルフォサクシネートの付着量に関係なくいずれも80%以上の減少率を示し良好な抗菌効果が得られた。但しここでも抗菌性の耐久性は家庭洗濯50回では問題ないが、実施例1と同じように800ppm次亜塩素酸ソーダ溶液による70℃×10分処理ではジアルキルスルフォサクシネートの付着量が0.5%owf以下のものは細菌の減少率が80%以下となり、ここでも後処理の効果が認められた。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は第4級アンモニウム塩基含有オルガノ

を下記式で示される第4級アンモニウム塩基含有オルガノシリコン1.5重量%溶液によりパッドし、ピツクアップ率約70%にマシグルで絞り、ついで乾燥してオルガノシリコン約1%owfを付着させ抗菌加工を行つた。次にジアルキルスルフォサクシネート0.5重量%を含む溶液によりパッドし、乾燥した。ジアルキルスルフォサクシネートの付着量と白度(b値)及び吸水性の関係をしらべ、第1図のような結果が得られた。なお、吸水性は水平に保持した処理布上に水滴を滴下し、拡散して水滴が消滅する時間(ウイツキング)で評価した。

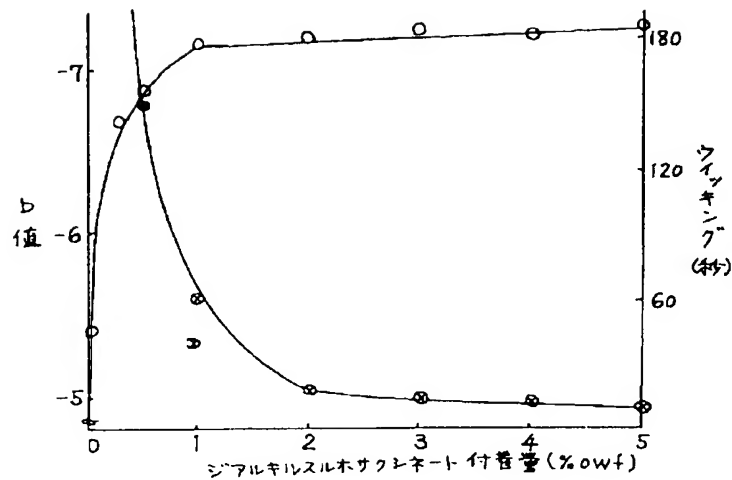


ジアルキルスルフォサクシネート処理されていないものはb値が高く、白度が悪い。また吸水性も悪い。ジアルキルスルフォサクシネートの付着量がオルガノシリコンと同量の1%owfで白度が平衡に達し良好な白度が得られる。またウイツキ

シリコン1%owf処理布のジアルキルスルフォサクシネート付着量と白度及びウイツキングの関係を示したグラフである。

特許出願人 東洋紡織株式会社

第 1 図



手 続 補 正 書 (自発)

昭和 58 年 1 月 14 日

「本発明のアニオン界面活性剤処理によつて得られた繊維製品は耐塩素性が改良されることも大きな利点である。」

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和 57 年特許願第 165470 号

2 発明の名称

染色性の改修された抗酸性繊維製品

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島坂二丁目 2 番 8 号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 栗 谷 周次郎

4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5 補正の内容

(1) 明細書第 9 頁第 2 行の「あつてもよい。」

の後に次の文を挿入する。

